**Алкин-тиокарбонил метатезис и необычная миграция метильной группы вместо реакции Дильса-Альдера при взаимодействии тиопирано[4,3-*b*]индол-3(5*H*)-тионов c диметилацетилендикарбоксилатом**

***Крупенкова М.С.***

*Студентка, 5 курс специалитета*

*Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия*

*E-mail:* *margokr2407@gmail.com*

Ранее в нашей лаборатории обнаружена новая каскадная реакция тиопирано[4,3-*b*]индол-3(5*H*)-тионов c диметилацетилендикарбоксилатом (ДМАД) [1]. Оказалось, что вместо обычного (4+2) циклописоединения ДМАД по положениям 1,4 диенового фрагмента молекул типа **1** идёт сложный каскадный процесс, изображённый на схеме.

Целью работы является исследование возможности торможения каскадной реакции при наличии метильной группы в 4 положение соединения **1**. Неожиданно оказалось, что реакция не остановилась на образовании соединения **4**, как предполагалось. Происходит необычная миграция метильной группы к карбанионному центру интермедиата **5**. Раскрытие тиопиранового цикла соединения **6** и присоединение второй молекулы ДМАД к веществу **7** приводит к продукту **8**. Структура вещества **8** определена методом РСА.



Из данных DFT расчёта следует, что в процессе метатезиса (**1**→**4**) структура **3** является не интермедиатом, а переходным состоянием **TS2**. Резонансная форма **4'** близка по структуре к переходному состоянию **TS3**. Наиболее высокие энергетические барьеры (около 40 ккал/моль) реализуются на стадиях метатезиса (**2→4**) и миграции метильной группы (**5→6**).

**Литература**

1. Suzdalev K. F., Vyalyh J.V., Tkachev V.V., Burov O.N., Lisovin A.V., Kletskii M.E., Borodkin G. S., Kurbatov S.V., Lysenko E. A. Alkyne-thiocarbonyl metathesis instead of Diels-Alder addition: Coupling of thiopyrano[4,3-*b*]indole-3(5*H*)-thiones and dimethyl acetylenedicarboxylate. // Tetrahedron 2022, Vol. 112, 132751.